

## Бессвинцовый сегнетоэлектрик $K_4Bi_2Nb_{10}O_{30}$ с заполненной структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы

О.А. Бунина, М.А. Бунин, Ю.А. Куприна, С.И. Раевская, С.П. Кубрин, И.П. Раевский

*НИИ физики, Южный федеральный университет, 344090, Ростов-на-Дону, Россия*

*e-mail: obunina@gmail.com*

Структура тетрагональной вольфрамовой бронзы (ТВБ) характеризуется наличием трех различных межконтатрических позиций. Обусловленные этим благоприятные структурные модификации - одна из причин, по которой материалы на основе оксидов ТВБ считаются вторым по значимости после перовскитов структурным классом сегнетоэлектриков. Как показано в [1, 2], присутствие структурной вакансии в фазах переменного состава  $(Ba, Sr)_5Nb_{10}O_{30}$  сопровождается формированием полярных нанообластей, ответственных за релаксационные свойства. Однако формирование подобных неоднородностей не обязательно связано с наличием структурных вакансий и было обнаружено также в  $K_2Sr_4Nb_{10}O_{30}$  (KSN) с частично упорядоченной структурой, не имеющей вакансий в А- подрешетках [3].

В качестве основы для систематического изучения особенностей мезо/нано размерных электрически заряженных подсистем в оксидах ТВБ необходимы модельные объекты с известным, причем не таким, как в KSN, распределением А- катионов. Одной из таких структур мы выбрали ниобат калия-висмута  $K_4Bi_2Nb_{10}O_{30}$ , в котором подрешетка А1 предположительно занята только катионами висмута, а подрешетка А2 – только катионами калия (полностью упорядоченная заполненная структура ТВБ [3]). По данным [4-6]  $K_4Bi_2Nb_{10}O_{30}$  является сегнетоэлектриком с размытым фазовым переходом, обнаруживаемом по максимуму диэлектрической проницаемости при  $T_m = 372-400^\circ\text{C}$ .

Образцы высокоплотной керамики  $K_4Bi_2Nb_{10}O_{30}$  получены твердофазным синтезом с последующим одноосным горячим прессованием при давлении  $P = 40$  МПа при температуре  $1150^\circ\text{C}$ , 40 мин. Для устранения эффектов текстурирования и остаточных механических напряжений образцы для рентгенодифракционных исследований тщательно измельчались и отжигались при  $1200^\circ\text{C}$ .

Рентгенофазовый контроль полноты прохождения синтеза и анализ кристаллографических характеристик образцов при комнатной температуре проводился на дифрактометре ДРОН 7, отфильтрованное  $\text{Co-K}\alpha$  излучение. Для температурных измерений использовалась высокотемпературная камера ANTON PAAR 1000 с точностью поддержания температуры не хуже  $\pm 0.5$  град. Диэлектрические измерения в частотном диапазоне  $10^2-10^6$  Hz проведены на импедансметре Wayne Kerr 6500В.

По данным [4-6]  $K_4Bi_2Nb_{10}O_{30}$  является сегнетоэлектриком с размытым фазовым переходом, обнаруживаемом по максимуму диэлектрической проницаемости при  $T_m = 372-400^\circ\text{C}$ . В этой области на наших образцах также наблюдается размытый максимум диэлектрической проницаемости, температура которого не зависела от частоты. Рентгенограммы образцов  $K_4Bi_2Nb_{10}O_{30}$  полностью индицируются в предположении тетрагональной ячейки; доказано отсутствие примесных фаз.

Возможное упорядочение А - катионов в структуре ТВБ сложно проследить по специфическим сверхструктурным рефлексам. В этом смысле  $K_4Bi_2Nb_{10}O_{30}$  является своего рода исключением, потому что из-за большой разницы рассеивающих способностей калия и висмута полное упорядочение А- катионов в нем сопровождается появлением рефлексов (110), (200), (210) и (220), достаточно интенсивных для регистрации рентгенодифрактометрическим методом. Возможная мультипликация ячейки, связанная с

таким упорядочением, должна приводить к специфическому расщеплению рефлексов, которое обнаружено не было. В работах [4-6] указывается на орторомбическую симметрию  $K_4Bi_2Nb_{10}O_{30}$ , однако этот вывод не был подтвержден детальными исследованиями, а сделан авторами по аналогии с  $Na_2Ba_4Nb_{10}O_{30}$ .

Основная цель настоящего исследования состоит в определении характера распределения катионов по позициям в четырех- и пятиугольных каналах. Для многопараметрической структуры ТВБ целесообразно начать решение задачи с параэлектрической фазы. В соответствии с температурными зависимостями параметров решетки и диэлектрической проницаемости, соответствующие рентгендифракционные данные регистрировались при 530°C, вдали от сегнетоэлектрического фазового перехода. В качестве начальной модели для парафазы использованы данные [7] для неполярной пространственной группы  $D_{4h}^5$ , в которой атомы были распределены согласно модели полностью упорядоченной [3] структуры ТВБ. Уточнялись параметры решетки, факторы заполнения позиций A1 и A2, три позиционных параметра тяжелых атомов и тепловой фактор в изотропном приближении. Для угловой зависимости ширины рефлексов использовались коэффициенты функции Caglioti.

Рентгенограмма  $K_4Bi_2Nb_{10}O_{30}$  в сегнетоэлектрической фазе зарегистрирована при 18°C. Поскольку по данным электрофизических и рентгендифракционных измерений при этой температуре  $K_4Bi_2Nb_{10}O_{30}$  проявляет полярные свойства с сохранением тетрагональной симметрии, использована полярная пространственная группа  $C_{4v}^2$ . В качестве начального приближения использованы структурные параметры, полученные выше для параэлектрической фазы.

В результате установлено, что в  $K_4Bi_2Nb_{10}O_{30}$  А- катионы распределены по позициям в пяти- и четырехугольных каналах в соответствии с моделью полностью упорядоченной структуры: вероятность атому висмута занимать позицию в четырехугольном канале A1 равна  $s = 0.899$ . В изученном температурном интервале этот параметр не изменяется, следовательно, не происходит фазовый переход порядок-беспорядок. В соответствии с уточненным составом, в исследованном образце присутствуют дефекты двух типов:

1. Отклонение от стехиометрии – небольшой недостаток висмута и калия, в соответствии с формульным составом  $K_{3.96}Bi_{1.86}Nb_{10}O_{30}$ .

2. В нарушении основного мотива упорядоченной структуры обнаруживаются катионы в «чужих» позициях. Уточненная структурная формула  $(K_{0.009}Bi_{0.899})_2(K_{0.985}Bi_{0.015})_4Nb_{10}O_{30}$  указывает на то, что вакансии, связанные с нарушением стехиометрии, сосредоточены в четырехугольных каналах A1.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ [Государственное задание в сфере научной деятельности, научный проект № 0852-2020-0032 (БА30110/20-3-08ИФ)].

1. G.H. Olsen, U. Aschauer, N.A. Spaldin, S.M. Selbach and T. Grande, *Phys. Rev. B* **93**, 180101 (2016).
2. G.H. Olsen, S.M. Selbach and T. Grande, *Phys. Chem.* **17**, 30343 (2015).
3. M.A. Bunin, O.A. Bunina, Yu.A. Kuprina, I.P. Raevski, S.V. Inozemtsev, H. Chen, S.I. Raevskaya and E.I. Sitalo, *Ferroelectrics* **525**, 18 (2018).
4. T. Sugai T, M. Wada, *Jpn. J. Appl. Phys.* **11**, 1863 (1972).
5. M. Shimazu, Y. Tanokura, S. Tsutsumi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, 1877 (1989).
6. Y. Li, Ch. Hui, Y. Li, Y. Wang, *J. Alloys Compds.* **509**, 20 (2011).
7. A.A. Awadalla, B. M. Gatehouse, *J. Solid State Chem.* **23**, 349 (1978).